



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0102443
(43) 공개일자 2018년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *B01J 13/02* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
B01J 13/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0029090
(22) 출원일자 2017년03월07일
심사청구일자 2017년03월07일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
박영일
울산광역시 남구 굴화4길 20, 105동 1303호 (무거
동, 굴화주공1차아파트)
노승만
충청남도 천안시 서북구 월봉로 131, 107동 803호
(쌍용동, 용암마을아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필엔온지

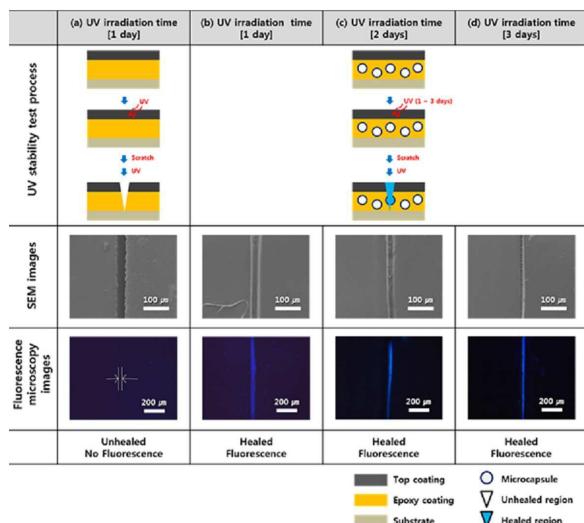
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 응집유도발광(aggregation-induced emission) 물질을 이용한 실시간 경화 및 손상복원 확인이 가능한 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐 및 이를 이용한 코팅 조성물

(57) 요 약

본원 발명은 실시간으로 자기치유(self-healing)의 과정 또는 손상의 회복을 확인하기 위한 응집유도발광(aggregation-induced emission) 기능을 갖는 특수한 형광물질을 이용한 새로운 유형의 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐(micro capsule) 및 이를 이용한 코팅조성물에 대한 것이다. 본원 발명에 따른 응집유도발광 물질을 포함하는 자기 치유 코팅 시스템은 코팅 표면에 상처를 입었을 때 자기 치유가 일어나는 과정을 확인하거나 경화가 완료된 상태를 육안으로 쉽게 확인할 수 있으며 이에 따른 이차 복구 작업 수행 능력이 향상될 것으로 기대되고, 균열 또는 손상이 발생했을 때 나타나는 형광과 자기 치유가 완료되었을 때 발생하는 형광의 차이를 이용하여 균열의 감지와 자기치유를 각각 독립적으로 확인할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)

(72) 발명자

김진철

울산광역시 남구 동산로69번길 13, 1동 501호 (신정동, 문수로2차아이파크1단지)

송영규

울산광역시 중구 유곡로 99, 304동 901호(태화동, 우정혁신LH3단지)

김범진

경기도 부천시 경인로 505, 1002호 (괴안동, 역곡하이류)

이) 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067082

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 (RCMS) 자동차용 스크래치 자기치유형 코팅 및 공정기술 개발(바우처)

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2016.07.01 ~ 2016.12.31

이) 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067706

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 산업핵심기술개발사업

연구과제명 (RCMS) 자동차용 저온경화형 코팅화학소재 및 클리어코트 적용 공정기술 개발(바우처)

기여율 1/2

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

화학반응에 의하여 경화가 가능한 자기치유 물질 및 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물을 포함하는 코어(core); 및

상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)로 이루어져 자기치유 물질의 실시간 경화 확인 및 형광을 이용한 손상부위의 감지가 가능한 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

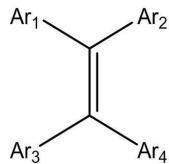
상기 자기치유 물질은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 이소시아네이트 또는 에폭시기를 함유하는 지방족, 지환식, 또는 방향지방족의 올리고머이거나 고분자인 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

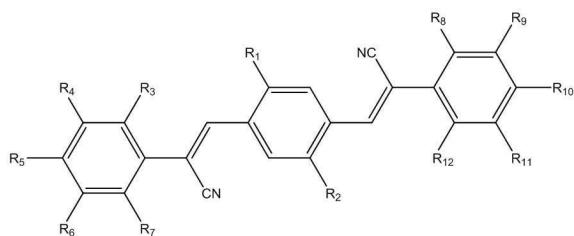
상기 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물은 하기 화학식 A 또는 화학식 B의 화학구조를 가지는 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐:

<화학식 A>



상기 화학식 A에서 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라센, 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 웬타센, 크리센, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진, 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

<화학식 B>



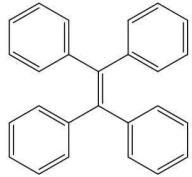
상기 화학식 B에서 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나 이들이 부착되어 있는 탄소와 함께 시클릭 고리를 형성하거나 또는 C3-C12의 시클로 알킬이거나 C2-C30의 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라센, 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 웬타센, 크리센, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진, 및 플루오렌을 포함하는 지방족, 방향족, 지환족, 또는 방향 지환족이거나, 이들의 폴루오르, 브롬, 요오드, 시아닌, 알리파틱 아민류, 아로마틱 아민류의 치환체 중 어느 하나이다.

청구항 4

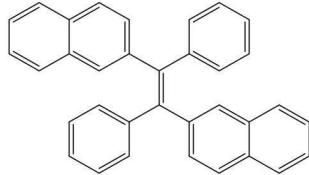
청구항 1에 있어서,

상기 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 4의 화학구조를 가지는 화합물 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐.

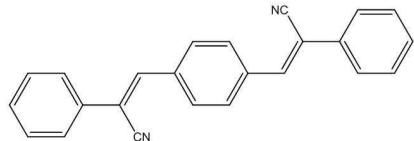
<화학식 1>



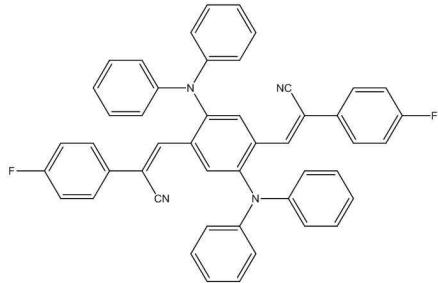
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 헬(shell)은 가교 폴리우레탄 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 멜라민-우레아-포름알데히드 수지, 폴리우레아 수지, 폴리아미드 수지, 알긴산, 젤라틴, 아라비아고무, 아크릴산계 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리비닐알콜 수지 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로캡슐은 자기치유 물질 및 응집유도발광이 가능한 화합물에 대한 용해성을 가지는 제1용매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제1용매는 페닐아세테이트, 클로로벤젠, 사이클로헥산, n-헥산, 사이클로헥사논, N,N'-디메틸포름아미드, N-케틸페롤리디논, N,N'-디메티톨록사이드, 스틸렌, 헥사디올 디아크릴레이트 중 어느 하나인 것을 특징으로 하

는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐; 및 매트릭스 물질 형성용 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 자기치유 코팅재 형성용 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 매트릭스 물질 형성용 성분은 아크릴계 수지, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 염화 고무계 수지 및 폴리우레탄계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지인 것을 특징으로 하는 자기치유 코팅재 형성용 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐; 및 매트릭스 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 자기치유 코팅막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원 발명은 실시간으로 자기치유(self-healing)의 과정 또는 손상의 회복을 확인하기 위한 응집유도발광(aggregation-induced emission) 기능을 갖는 특수한 형광물질을 이용한 새로운 유형의 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐(micro-capsule) 및 이를 이용한 코팅조성물에 대한 것이다.

[0002]

보다 구체적으로는 화학반응에 의하여 경화가 가능한 자기치유 물질 및 응집유도발광(aggregation-induced emission: AIE)이 가능한 화합물을 포함하는 코어(core); 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)로 이루어져 자기치유 물질의 실시간 경화확인 및 형광을 이용한 손상부위(crack)의 감지가 가능한 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐에 대한 것이다.

배경 기술

[0003]

최근 코팅 기술은 특수한 기능을 포함하는 기능성 코팅 연구가 활발히 진행되고 있고, 그 중에서도 코팅 시스템의 수명과 효율성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 기술인 자기치유(self-healing) 기능을 갖는 스마트 코팅 기술은 가장 각광받고 있는 기술로 자기치유는 코팅분야뿐만 아니라 복합재료 및 세라믹 등 그 적용분야가 매우 넓으며 시장전망이 매우 밝다.

[0004]

자기치유 시스템 중 마이크로캡슐(micro capsule)을 사용하는 외인성(extrinsic) 자기치유 시스템은 빛이나 열 등에 의해 경화할 수 있는 치유물질이 내재된 마이크로캡슐 및 중공사(hollow fiber) 등을 사용되어 왔다. 외인성(extrinsic) 자기치유 시스템은 손상부위의 회복인 치유효율은 매우 높으나, 치유부위를 반영구적으로 방치할 수 없고, 손상영역에 대하여 환경에 따라 100% 치유는 어렵기 때문에 치유부위에 대해 지속적인 관찰이 필요하며 추가적인 복구가 필요하다. 그러나 미세 손상부위의 치유를 확인하는 것은 현미경 등의 장비를 이용해야 하므로 매우 불편하며, 치유부위를 찾기 어렵다.

[0005]

이와 관련된 종래기술로 한국 등록특허 제1259068호, 한국 공개특허 제2006-0059902호 및 일본 공개특허 제1998-267866호에는 유색 염료 또는 형광/인광 물질을 포함하는 마이크로캡슐을 사용하여 고분자 소재에 발생한 미세 균열(crack)이나 스크래치(scratch) 등의 손상을 효과적으로 감지할 수 있는 기술에 대하여 기재되어 있으나 치유 기능이 포함되어 있지 않다. 이러한 미세 균열이나 스크래치 등의 손상이 회복이 되지 않는 경우 염소이온, 수분 및 이산화탄소 등에 의해 이차적인 손상이 있을 수 있다. 또한, 투명한 코팅층에 색소 및 형광물질을 함유한 마이크로캡슐이 함유되어 있으면, 손상과 비손상 부위의 경계가 모호하므로 손상부위를 정확히 발견하기 어려운 단점을 가지고 있다.

[0006]

한편, 한국 공개특허 제2016-0000995호 및 한국 공개특허 제2013-0103004호에는 자기치유가 가능한 코어를 포함한 마이크로캡슐을 이용하여 균열이나 스크래치 등에 의해 손상이 발생한 부위를 자기 치유하는 기술이 기재되

어 있지만 이러한 마이크로캡슐을 사용하더라도 복원된 부위의 확인이 불가하고, 한국 등록특허 제1168038호에는 자기 치유 물질과 형광 물질이 포함된 마이크로캡슐을 이용하여 자기치유와 센싱 기술을 동시에 적용하고자 하였으나, 형광물질의 발광 현상은 자기 치유가 이루어지지 않은 상태에서도 나타나기 때문에 자기 치유가 완료되었는지에 대한 확인이 불가하다. 만약 자기치유가 되지 않은 상태에서 균열이나 스크래치에 대한 형광이 발생할 경우 균열이나 스크래치에 대한 발견이 늦어지게 되면 2차 손상의 우려가 있다.

[0007] 따라서 손상부위에 대한 자기 치유 능력 효율이 뛰어나면서 자기 치유의 완료 여부와 자기 치유 부위를 육안으로 확인이 가능한 기술의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제1259068호

(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제2006-0059902호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허 제1998-267866호

(특허문헌 0004) 한국 공개특허 제2016-0000995호

(특허문헌 0005) 한국 공개특허 제2013-0103004호

(특허문헌 0006) 한국 등록특허 제1168038호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본원 발명은 상기 문제점을 해결하기 위해 개발된 것으로, 자기치유 물질의 실시간 경화확인 및 형광을 이용한 손상부위의 감지가 가능한 새로운 형태의 자기치유(self-healing) 코팅 시스템을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원 발명에서는 상기 과제를 해결하기 위하여 화학반응에 의하여 경화가 가능한 자기치유 물질 및 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물을 포함하는 코어(core); 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)로 이루어져 자기치유 물질의 실시간 경화확인 및 형광을 이용한 손상부위의 감지가 가능한 것을 특징으로 하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐을 제공한다.

[0011] 또한, 본원 발명에서는 응집유도발광이 가능한 화합물을 포함하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐; 및 경화성 수지 조성물을 포함하는 자기치유 코팅용 조성물을 제공한다.

[0012] 또한, 본원 발명에서는 응집유도발광이 가능한 화합물을 포함하는 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐; 및 고분자 수지를 포함하는 자기치유 코팅막을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본원 발명에 따른 응집유도발광 물질을 포함하는 자기 치유 코팅 시스템은 코팅 표면에 상처를 입었을 때 자기 치유가 일어나는 과정을 확인하거나 경화가 완료된 상태를 육안으로 쉽게 확인할 수 있으며 이에 따른 이차 복구 작업 수행 능력이 향상될 것으로 기대된다.

[0014] 또한, 균열 또는 손상이 발생했을 때 나타나는 형광과 자기 치유가 완료되었을 때 발생하는 형광의 차이를 이용하여 균열의 감지와 자기치유를 각각 독립적으로 확인할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본원 발명의 일 구현 예에 따른 자기치유 마이크로캡슐 및 이를 포함하는 자기치유 코팅층을 개념적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 자기치유 마이크로캡슐에 의한 자기치유 기능 및 자기치유의 완료에 따른 검출 원리를 설명하는 개념도이다.

도 3는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 자기치유 마이크로캡슐 코어의 UV를 이용한 경화반응에 따른 유변학(Rheology) 특성 분석 시스템을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 4는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 유변학(Rheology) 분석 시스템을 이용한 응집유도발광 물질을 포함하는 자기치유 마이크로캡슐 코어의 시간에 따른 경화거동 및 저장탄성을 측정 결과이다.

도 5는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 응집유도발광 물질을 포함하는 자기치유 마이크로캡슐 코어의 경화 전후의 형광 측정 결과이다.

도 6은 본원 발명의 일 구현 예에 따른 마이크로캡슐의 주사전사현미경 사진(a)과 마이크로캡슐의 입자 크기 분석 결과(b)를 나타낸 것이다.

도 7은 본원 발명의 일 구현 예에 따른 마이크로캡슐을 포함하지 않는 코팅재와 마이크로캡슐을 포함하는 코팅재의 균열 발생 후 자기치유 결과에 따른 주사현미경 사진과 형광 발생 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

이하, 본원 발명에 대해 상세하게 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로만 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본원 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0018]

본원 발명의 명세서 전반에 기재된 “자기치유 물질”은 광의의 의미로는 손상된 재료에 어떤 외부의 간섭 없이도 자동적으로 및 자율적으로 원래의 상태로 치유(회복/수선)하는 능력을 가지는 물질을 의미하는 것이고, 협의로는 외력에 의한 손상을 어느 정도 본래의 상태로 회복할 수 있는 물질을 의미한다. 본원 발명에 따른 자기치유 물질은 재료의 표면 등에 외력에 의한 균열 또는 미세 손상시 재료의 내부에 포함되는 마이크로캡슐 내부의 유동성 물질이 균열 또는 손상부로 균열의 틈으로 흘러나와 상기 균열을 메울 수 있고, 흘러나온 유동성 물질이 경화되어감에 따라 손상 부위를 회복할 수 있는 재료를 의미한다.

[0020]

한편, 형광을 발생하는 유기물질들은 용액 상태에서 형광이 강하지만 필름 상태나 고체 상태에서는 응집형광감소(aggregation caused quenching: ACQ) 현상에 의해 형광이 감소하는 것이 일반적이다. 하지만 응집유도발광(aggregation-induced emission) 물질은 용액 상태처럼 분자의 회전 운동이 자유로운 조건에서는 형광이 발생하지 않지만 필름이나 고체 상태처럼 분자끼리 응집되는 상태에서는 형광이 증폭되는 특징을 가지고 있고, 본원 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위해 이러한 응집유도발광(aggregation-induced emission: AIE) 기능을 갖는 특수한 형광물질을 이용하여 실시간으로 자기치유의 과정을 확인하거나 자기치유를 확인하기 위한 새로운 유형의 자기치유코팅 시스템을 제공하기 위한 것이다.

[0022]

본원 발명에서는 화학반응에 의하여 경화가 가능한 자기치유 물질 및 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물을 포함하는 코어(core); 및 상기 코어를 둘러싸는 쉘(shell)로 이루어져 자기치유 물질의 실시간 경화확인 및 형광을 이용한 손상부위의 감지가 가능한 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐을 제공한다.

[0024]

본원 발명의 일 구현예에 따른 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐에 있어서, 상기 자기치유 물질은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 이소시아네이트 또는 에폭시기를 함유하는 지방족, 지환식, 또는 방향지방족의 올리고머 이거나 고분자일 수 있다.

[0025]

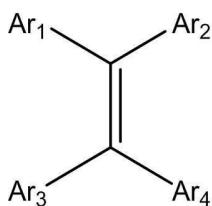
즉, 상기 자기치유 물질은 지방족, 지환식, 또는 방향지방족 화합물로 고분자 및 저분자량 올리고머의 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 이소시아네이트, 에폭시기가 열, 빛, 수분 및 다른 화합물과의 화학반응에 기인하여 경

화되는 물질을 포함할 수 있다.

[0026] 본원 발명에 따른 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물은 200 ~ 600 nm, 예를 들어 300 ~ 500 nm 파장을 가진 광에 의하여 형광 발광하는 물질이다. 단, 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물은 용액 상태처럼 분자의 회전 운동이 자유로운 조건에서는 200 ~ 600 nm, 예를 들어 300 ~ 500 nm 파장을 가진 광에 의하여 형광이 발생하지 않지만 필름이나 고체 상태처럼 분자끼리 응집되는 상태에서는 200 ~ 600 nm, 예를 들어 300 ~ 500 nm 파장을 가진 광에 의하여 형광이 증폭되는 특징을 갖는 형광 물질이다.

[0027] 보다 구체적으로, 본원 발명의 일 구현예에 따른 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐에 있어서, 상기 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물은 하기 화학식 A 또는 화학식 B의 화학구조를 가질 수 있다.

[0028] <화학식 A>

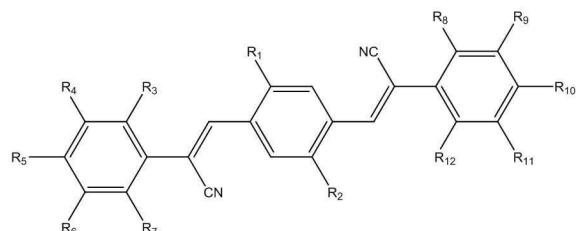


[0029]

[0030] 상기 화학식 A에서 Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라센, 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 웬타센, 크리센, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진, 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

[0031]

<화학식 B>



[0032]

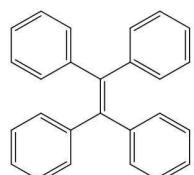
[0033] 상기 화학식 B에서 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂는 독립적으로 수소 또는 알킬이거나 이들이 부착되어 있는 탄소와 함께 시클릭 고리를 형성하거나 또는 C3-C12의 시클로 알킬이거나 C2-C30의 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라센, 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 웬타센, 크리센, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진, 및 플루오렌을 포함하는 지방족, 방향족, 지환족, 또는 방향 지환족이거나, 이들의 플루오르, 브롬, 요오드, 시아닌, 알리파틱 아민류, 아로마틱 아민류 등의 치환체이다.

[0035]

본원 발명의 일 구현예에 따른 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐에 있어서, 상기 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 4의 화학구조를 가질 수 있다.

[0036]

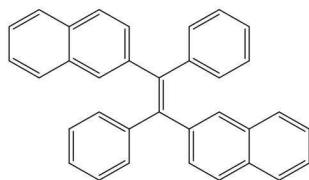
<화학식 1>



[0037]

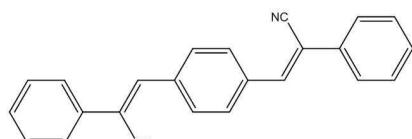
[0038]

<화학식 2>



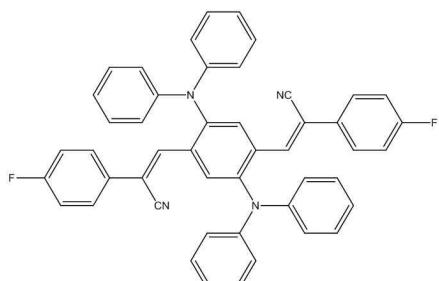
[0039]

<화학식 3>



[0041]

<화학식 4>



[0043]

[0045] 본원 발명의 일 구현예에 따른 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐에 있어서, 상기 셀(shell)는 가교 폴리우레탄 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 멜라민-우레아-포름알데히드 수지, 폴리우레아 수지, 폴리아미드 수지, 알긴산, 젤라틴, 아라비아고무, 아크릴산계 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리비닐알콜 수지 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0047]

[0047] 본원 발명의 일 구현예에 따른 자기치유 기능을 가지는 상기 마이크로캡슐은 자기치유 물질 및 응집유도발광이 가능한 화합물에 대한 용해성을 가지는 제1용매를 더 포함할 수 있고, 상기 제1용매는 폐닐아세테이트 클로로벤젠, 사이클로헥산, n-헥산, 사이클로헥사논, N,N'-디메틸포름아미드, N-케틸피롤리디논, N,N'-디메티룰포사이드, 스틸렌, 헥사디올 디아크릴레이트 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0049]

[0049] 본원 발명의 다른 측면은, 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐; 및 매트릭스 물질 형성용 성분을 포함하는 자기치유 코팅재 형성용 조성물을 제공한다.

[0050]

[0050] 본원 발명의 일 구현예에 따른 자기치유 코팅재 형성용 조성물에 있어서, 상기 매트릭스 물질 형성용 성분은 아크릴계 수지, 비닐계 수지, 에폭시계 수지, 염화 고무계 수지 및 폴리우레탄계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 수지를 포함할 수 있다.

[0051]

[0051] 또한, 상기 자기치유 코팅재 형성용 조성물은 촉매, 접착 증강제, 무기계 비히클, 안료, 수용성 발수제, 실란커플링제, 필러, 소포제, 분산제, 중점제 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

[0052]

[0052] 또한, 상기 매트릭스 물질 형성용 성분은 실리콘 알콕사이드계 화합물, 상기 실리콘 알콕사이드계 화합물의 가수분해 생성물, 상기 실리콘 알콕사이드계 화합물의 탈수중축합 생성물, 상기 알콕사이드계 화합물과 상기 실록산계 수지의 중축합 생성물 및 상기 실리콘 알콕사이드계 화합물의 가수분해 생성물과 상기 실록산계 수지의 탈수중축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0054]

[0054] 또한, 본원 발명은 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐; 및 고분자 수지를 포함하는 자기치유 코팅막을 제공

한다.

[0055] 상기 고분자 수지는 자기치유 코팅재 형성용 조성물에 포함된 매트릭스 물질 형성용 성분의 경화 생성물일 수 있다.

[0057] 본원 발명의 또 다른 측면은, 상기 자기치유 코팅재 형성용 조성물에 포함된 매트릭스 물질 형성용 성분의 경화 생성물 및 마이크로캡슐을 포함하는 캡슐분산형 자기치유 코팅재를 제공한다.

[0058] 상기 캡슐분산형 자기치유 코팅재는 그의 상부에 형성된 표면처리막을 더 포함할 수 있고, 상기 캡슐분산형 자기치유 코팅재는 그의 하부에 형성된 접착제층을 더 포함할 수 있다.

[0059] 본원 발명의 또 다른 측면은, 화학반응에 의하여 경화가 가능한 자기치유 물질 및 응집유도발광(aggregation-induced emission)이 가능한 화합물을 포함하는 마이크로캡슐, 매트릭스 물질 형성용 성분 및 제2용매를 혼합하는 자기치유 코팅재 형성용 조성물을 제조단계; 및 상기 자기치유 코팅재 형성용 조성물을 기재 상에 코팅 및 건조하는 코팅재 형성단계를 포함하는 캡슐분산형 자기치유 코팅재의 제조방법을 제공한다.

[0060] 본원 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 제2용매는 상기 매트릭스 물질 형성용 성분을 용해시키되 상기 마이크로캡슐의 쉘(shell)을 용해시키지 않는 것이면 통상의 어떠한 유기용매도 사용이 가능하다.

[0062] 이하, 본원 발명의 바람직한 실시 예를 첨부한 도면과 같이 본원이 속하는 기술 분야에서 일반적인 지식을 가진 자가 쉽게 실시할 수 있도록 본원의 구현 예 및 실시 예를 상세히 설명한다. 특히 이것에 의해 본원 발명의 기술적 사상과 그 핵심 구성 및 작용이 제한을 받지 않는다. 또한, 본원 발명의 내용은 여러 가지 다른 형태의 장비로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현 예 및 실시 예에 한정되지 않는다.

[0064] 도 1은 본원 발명의 일 구현 예에 따른 자기치유 마이크로캡슐 및 이를 포함하는 자기치유 코팅층을 개념적으로 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 마이크로캡슐은 자기치유 물질과 응집유도발광(aggregation-induced emission: AIE)이 가능한 화합물을 포함하는 코어(core) 및 고분자로 이루어진 코어를 둘러싼 캡슐막인 쉘(shell)을 포함한다.

[0065] 도 1에 나타낸 바와 같이. 본원 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 기재(substrate) 위에 응집유도발광이 가능한 화합물을 포함하는 마이크로캡슐(microcapsule) 및 매트릭스로 구성되는 자기치유 코팅막(예: 300 μm 의 두께를 갖는 마이크로캡슐이 포함된 애폭시 코팅)과 이의 상부에 구성되는 자외선 및 가시광선 보호 및 마이크로캡슐이 포함된 코팅의 보호를 위한 탑 코팅(top coating) 층(예: 100 μm 의 두께)으로 구성될 수 있다. 이때, 마이크로캡슐의 코어(core)를 구성하는 재료는 MAT-PDMS(methacryloxypropyl terminated polydimethylsiloxane), 희석제(diluent)로 스티렌(styrene), 광개시제(photo initiator), 응집유도발광이 가능한 화합물(AIE luminogen)을 포함할 수 있고, 마이크로캡슐의 쉘(shell)을 구성하는 재료는 우레아(urea), 포름알데히드(formaldehyde)와 레조르시놀(resorcinol) 등으로 구성되는 우레아-포름알데히드 수지를 포함하는 캡슐막을 포함할 수 있다.

[0067] 도 2는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 자기치유 마이크로캡슐에 의한 자기치유 기능 및 자기치유에 완료에 따른 검출 원리를 설명하는 개념도이다.

[0068] 본원 발명에 따른 마이크로캡슐을 포함하는 캡슐분산형 자기치유 코팅재를 구비하는 구조물에 균열이 발생하거나 상기 캡슐분산형 자기치유 코팅재에 물리/화학적 외력이 가해지면, 상기 캡슐분산형 자기치유 코팅재에 균열이 발생할 수 있다. 이때, 상기 캡슐분산형 자기치유 코팅재의 매트릭스 물질 내에 분산되어 있는 마이크로캡슐이 파손되면서 코어의 자기치유 물질이 균열의 틈으로 흘러나와 상기 균열을 메워주게 된다. 이때, 상기 자기치유 물질뿐만 아니라 응집유도발광이 가능한 화합물도 균열의 틈으로 흘러나오게 되며, 이렇게 흘러나온 응집유도발광이 가능한 화합물은 자기치유 물질이 경화되어감에 따라 형광 발광을 하여 구조물의 균열의 위치와 크기를 알려주고, 자기치유 물질의 경화 상태를 알려준다(도 2 참조). 이러한 형광 발광은 암소(dark place)에서도 잘 관찰될 수 있다. 한편, 균열의 틈으로 흘러나온 응집유도발광이 가능한 화합물 특정 과장의 광이 조사될 때만 발광하므로 보통 조건하에서는 구조물의 미관을 해치지 않는다.

- [0069] 보다 구체적으로, 상기 자기치유 물질은 이를 포함하는 마이크로캡슐이 주변 구조물의 균열에 의해 깨질 경우 상기 마이크로캡슐로부터 흘러나와 균열 부위를 채우게 되며, 이 상태에서 외부자극(빛, 열, 수분 등)에 의해 경화됨으로써 균열을 치유하는 역할을 수행한다. 따라서 상기 자기치유 물질은 흐름성이 우수하여 균열을 잘 메우고, 외부 자극에 의한 반응성이 적절하며, 영하의 기온에서도 고화되지 않는 성질을 갖는 것이 바람직하고, 이러한 자기치유 물질은 지방족, 지환식, 또는 방향지방족 형태로 고분자 및 저분자량을 갖는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 이소시아네이트, 에폭시기 물질을 포함할 수 있다.
- [0070] 본원 발명에 따른 상기 마이크로캡슐에 있어서, 상기 코어는 자기치유 물질 및/또는 상기 응집유도발광이 가능한 화합물과 함께 희석 및/또는 용해시킨 제 1용매를 더 포함할 수 있다.
- [0071] 만약, 상기 자기치유 물질 및 응집유도발광이 가능한 화합물이 점도가 낮은 액체일 경우 그 자체로 사용될 수 있어 제 1용매가 불필요하지만, 상기 자기치유 물질 및/또는 응집유도발광이 가능한 화합물이 점도가 높은 액체 이거나 고체일 경우 상기 자기치유 물질 및/또는 응집유도발광이 가능한 화합물을 제 1용매에 희석 및/또는 용해시켜 점도를 낮춰 사용하거나 액체 용액으로 만들어 사용할 수 있다.
- [0072] 이때, 상기 제1용매는 상기 자기치유 물질 및 응집유도발광이 가능한 화합물 대한 용해성이 높고, 마이크로캡슐화 과정에서 쉽게 증발되지 않는 성질을 가질 수 있다. 또한, 상기 제1용매는 후술하는 캡슐막인 셀을 용해시키지 않는 것일 수 있다. 이와 같이 상기 제1용매가 쉽게 증발되지 않기 때문에 균열 발생시 마이크로캡슐로부터 흘러나온 액상의 자기치유 물질과 응집유도발광이 가능한 화합물을 녹인 제 1용매와 함께 균열의 틈으로 충분히 스며들어갈 수 있다. 따라서 상기 제1용매로서 비점이 높은 용매가 바람직하다. 이러한 제1용매의 예로서, 페닐 아세테이트 클로로벤젠, 사이클로헥산, n-헥산, 사이클로헥사논, N,N'-디메틸포름아미드, N-케틸페롤리디논, N,N'-디메티를록사이드, 스틸렌, 헥사디올 디아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0074] 본원 발명에 따른 상기 마이크로캡슐에 있어서, 상기 셀인 캡슐막은 코어의 자기치유 물질과 응집유도발광이 가능한 화합물을 외부 환경으로부터 차폐하여 보호하는 역할과 함께, 균열 발생 시 깨져서 자기치유 물질과 응집유도발광이 가능한 화합물이 흘러나가도록 하는 역할을 수행할 수 있다. 따라서 셀인 캡슐막은 마이크로캡슐의 취급 과정에서는 잘 깨지지 않으면서 균열 발생 시에는 잘 깨질 수 있는 적절한 기계적 물성을 갖는 것이 요구된다. 또한, 캡슐막은 장기간에 걸쳐서 내부의 자기치유 물질과 응집유도발광이 가능한 화합물이 외부로 새어나가지 않도록 하며, 외부의 수분 등이 내부로 들어오는 것을 효과적으로 방지할 수 있고, 열안정성과 매트릭스 물질과의 접착력이 우수한 성질을 가질 수 있다.
- [0075] 이와 같은 특성을 갖는 셀은 고분자로서 가교 폴리우레탄 수지, 우레이-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 멜라민-우레이-포름알데히드 수지, 폴리우레아 수지, 폴리아미드 수지, 알긴산, 젤라틴, 아라비아고무, 아크릴산계 수지, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리비닐알콜 수지 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이러한 고분자를 사용하여 셀인 캡슐막을 형성하면 캡슐화가 용이하며 균열 발생시 미세한 균열에도 잘 깨져서 균열 초기부터 자기치유 기능을 발휘할 수 있다.
- [0076] 상기 고분자 중 폴리우레탄 수지는 가교 밀도가 높기 때문에 자기치유 물질 및/또는 응집유도발광이 가능한 화합물이나, 자기치유 물질과 응집유도발광이 가능한 화합물을 함유하는 용액(즉, 제1용매) 등에 용해되거나 팽윤되지 않아 캡슐의 형태를 잘 유지할 수 있게 해준다. 또한, 상기 수지들은 마이크로캡슐의 내부 또는 외부의 물질이 캡슐막을 통해 확산되어 나가거나 들어오는 것을 효과적으로 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 캡슐막 두께의 조절이 용이하여 자기치유 코팅재로서 적절한 기계적 물성을 얻을 수 있다.
- [0077] 본원 발명에 따른 상기 마이크로캡슐의 셀인 캡슐막의 두께는 30 ~ 500 μm 일 수 있다. 캡슐막의 두께가 상기 범위이내이면, 균열을 효과적으로 치유할 뿐만 아니라, 균열의 크기 및 위치를 효과적으로 감지하는 캡슐분산형 자기치유 코팅재를 얻을 수 있다. 예를 들어, 캡슐막의 두께는 70 ~ 300 μm 일 수 있다.
- [0078] 본원 발명에 따른 상기와 같은 구성을 갖는 마이크로캡슐은 구형일 수 있다. 그러나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 이러한 마이크로캡슐은 구형 이외에 다른 형상을 가질 수도 있다. 여기에서 구형이란 원형 및 타원형을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 본원 발명에 따른 자기치유 기능을 가지는 마이크로캡슐의 직경은 10 ~ 500 μm 일 수 있다. 마이크로캡슐의 직경이 상기 범위 이내이면, 자기치유 물질의 양이 충분하여 자기치유 효과를 충분히 발휘할 수 있고 후술하는 캡슐분산형 자기치유 코팅재 내에 균일하게 분산될 수 있어서 평탄한 자기치유 코팅막을 얻을 수 있다. 예를 들어,

마이크로캡슐의 직경은 50 ~ 300 μm 일 수 있다. 이러한 마이크로캡슐의 직경은 코팅재의 두께에 따라 적절히 조절될 수 있다.

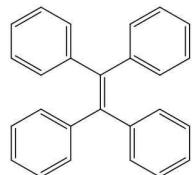
[0081] 본원 발명에 따른 상기 자기치유 코팅재 조성물을 이용하여 제조되는 자기치유 코팅재는 용도에 따라 각기 다른 구조 및 조성을 가질 수 있다. 즉, 제조하고자 하는 자기치유 코팅재의 구조에 따라 상기 자기치유 코팅재 형성용 조성물의 조성이 달라질 수 있는데, 그 대표적인 예로서 “2중 구조의 캡슐분산형 자기치유 코팅재”는 전술한 마이크로캡슐이 매트릭스 물질 내에 분산되어 있는 자기치유 코팅막 및 그의 상부에 표면처리막을 형성함으로써 제조될 수 있다. 도 1에 나타낸 2중 구조의 캡슐분산형 자기치유 코팅재가 이의 대표적인 구현 형태이다. 즉, 기재 위에 응집유도발광이 가능한 화합물을 포함하는 마이크로캡슐 및 매트릭스로 구성되는 자기치유 코팅막과 이의 상부에 구성되는 자외선 및 가시광선 보호 및 마이크로캡슐이 포함된 코팅의 보호를 위한 탑 코팅(top coating) 층으로 이러한 자기치유 코팅재는 매트릭스 물질로 기재를 코팅한 후에 경화를 진행하는 경우에 보다 바람직한 형태이다.

[0083] 또한, “3중 구조의 캡슐분산형 자기치유 코팅재”란 전술한 마이크로캡슐이 매트릭스 물질 내에 분산되어 있는 자기치유 코팅막, 그의 상부에 표면처리막을 형성하며 및 그의 하부에 접착제층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 이러한 3중 구조의 캡슐분산형 자기치유 코팅재는 2중 구조의 캡슐분산형 자기치유 코팅재와 같이 보호가 필요한 기재 표면에 직접적으로 코팅을 적용하기보다는 표면의 보호가 필요한 기재 예를 들면 자동차 도장 표면 등을 외부의 손상으로부터 보호를 위하여 적용하는 도장 보호 필름(paint protection film: PPF)의 형태로 구현하기 위한 것으로 필름형태로 자기치유 코팅재를 제조하고 이를 보호가 필요한 표면에 접착제층을 이용하여 부착할 수 있는 형태로 구현이 가능하다.

제조예 1: 화학식 1의 화합물 제조

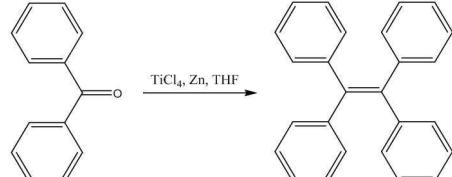
[0086] 본원 발명의 일 구현예에 따른 응집유도발광이 가능한 화합물인 화학식 1의 화합물을 하기의 반응식 1에 따라 제조하였다.

<화학식 1>



[0088]

<반응식 1>



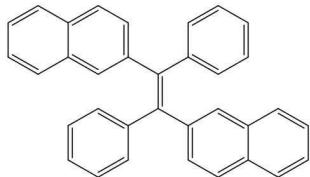
[0090]

[0091] 벤조 페논 8 g (43.9mmol)과 아연 파우더 3.9 g (59.3mmol)를 무수 THF 150 mL에 넣고, TiCl_4 8.74g (46.1 mmol)를 첨가한다. 질소조건에서 60°C로 1시간 동안 교반시킨 후 상온으로 1시간 동안 식힌 후 교반 시킨다. 반응이 끝나면 다이에틸에테르와 물로 추출한다. 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조시킨 후 필터한다. 용액을 감압 증류한 후 클로로폼과 메탄올로 재침전한다. 침전은 필터하고 메탄올로 씻어준다. 클로로폼:헥산(1:3) 조건으로 컬럼크로마토그래피 방법으로 정제하여 하얀 고체 5.34 g(화학식 1)을 얻는다(수득률 73.2%).

제조예 2: 화학식 2의 화합물 제조

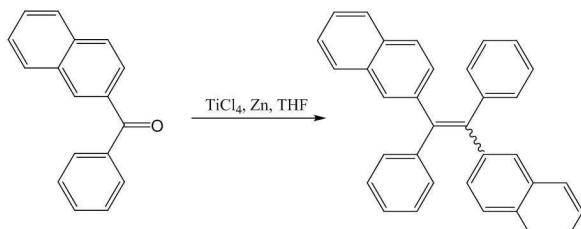
[0094] 본원 발명의 일 구현예에 따른 응집유도발광이 가능한 화합물인 화학식 2의 화합물을 하기의 반응식 2에 따라 제조하였다.

[0095] <화학식 2>



[0096]

[0097] <반응식 2>



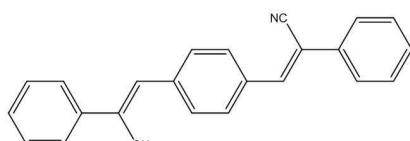
[0098]

[0099] 나프탈렌-2-일(페닐)메타논 10 g (43.9mmol)과 아연 파우더 3.8 g (58.2mmol)를 무수 THF 200 mL 에 넣고, $TiCl_4$ 8.6 g (45.3 mmol)를 첨가한다. 질소조건에서 60°C로 1시간 동안 교반시킨 후 상온으로 1시간동안 식힌 후 교반 시킨다. 반응이 끝나면 다이에틸에테르와 물로 추출한다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 필터한다. 용액을 감압 증류한 후 클로로폼과 메탄올로 재침전한다. 침전은 필터하고 메탄올로 씻어준다. 클로로폼:헥산(1:5) 조건으로 컬럼크로마토그래피 방법으로 정제하여 하얀 고체 6.4 g(화학식 2)을 얻는다(수득률 68.2%).

[0101] 제조예 3: 화학식 3의 화합물 제조

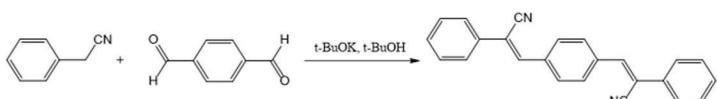
[0102] 본원 발명의 일 구현예에 따른 응집유도발광이 가능한 화합물인 화학식 3의 화합물을 하기의 반응식 3에 따라 제조하였다.

[0103] <화학식 3>



[0104]

[0105] <반응식 3>



[0106]

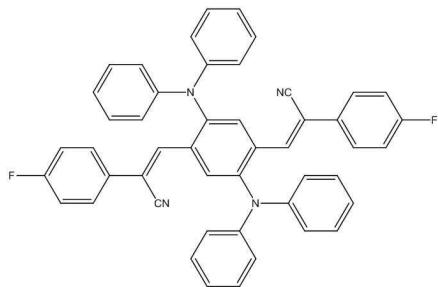
[0107] 2-페닐아세토나이트릴 2g (17.1 mmol)과 테레프탈 알데하이드 1.15g (8.5 mmol)을 30ml 터셔리 부틸 알코올에 넣고 50°C로 교반시킨다. 혼합물에 포타슘 터셔리 부톡사이드 1.92 g (17.1 mmol)을 넣어준 뒤 2시간 동안 교반시킨다. 반응후 생성된 침전물을 필터한 뒤 침전물을 얻어내어 디클로로메탄:헥산(1:10) 조건 컬럼크로마토그래피 정제 방법으로 정제한 뒤 용액을 감압 증류하여 고체를 얻는다. 고체는 다시 디클로로메탄과 메탄올을 사용하여 재결정하여 순수한 2.40 g(화학식 3)을 얻는다(수득률 85%).

[0109] 제조예 4: 화학식 4의 화합물 제조

[0110] 본원 발명의 일 구현예에 따른 응집유도발광이 가능한 화합물인 화학식 4의 화합물을 하기의 반응식 4에 따라

제조하였다.

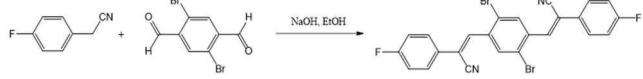
[0111] <화학식 4>



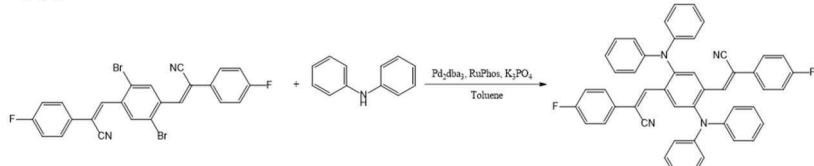
[0112]

[0113] <반응식 4>

단계 1:



단계 1:



[0114]

[0115] 단계 1: 2,5 다이브로모 테레프탈 알데하이드 0.33 g (1.13 mmol)과 4-플로로페닐아세토나이트릴 0.305g (2.26 mmol)을 20ml 에틸 알코올에 넣고 아르곤 조건으로 치환시킨 뒤 교반시킨다. 혼합물에 에틸 알코올 10 ml에 녹은 소듐 하이드록사이드 0.67 g (16.7 mmol)을 천천히 적가(drop wise adding) 한 뒤 상온에서 1시간 동안 교반 시킨다. 반응이 완결되면 용액을 감압 증류하여 제거한 뒤 클로로폼을 이용하여 재결정을 통해 노란색 고체를 얻는다.

[0116]

단계 2: 단계 1을 통해 얻은 노란색 고체 0.263 g (0.5 mmol)과 다이페닐아민 0.846 g (5.0 mmol), $Pd_2(dba)_3$ 0.022 g (0.038 mmol), Ruphos 0.070g (0.15 mmol), K_3PO_4 1.061g (5.0 mmol)을 아르곤 조건에서 톨루엔 5ml에 녹인 후 110°C에서 24시간 동안 교반 시킨다. 반응이 완결된 후 클로로폼과 물을 이용하여 추출한 뒤 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 필터한다. 용액을 감압 증류한 후 클로로폼:헥산(1:10) 조건으로 컬럼크로마토그래피 방법으로 정제한 뒤 용액을 감압 증류하여 고체를 얻는다. 고체는 다시 클로로폼과 메탄올을 사용하여 재결정하여 순수한 화학식 4 0.86 g 을 얻는다(수득률 54%).

[0118]

시험예 1: 코어의 경화반응 특성 분석

[0119]

도 3는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 자기치유 마이크로캡슐 코어의 UV를 이용한 경화반응에 따른 유변학(Rheology) 특성 분석 시스템을 개략적으로 나타낸 것이고, 도 4는 유변학(Rheology) 분석 시스템을 이용한 응집유도발광 물질을 포함하는 자기치유 마이크로캡슐 코어의 시간에 따른 경화거동 및 저장탄성을 측정 결과이다.

[0120]

도 4의 결과에서 알 수 있듯이 시간이 진행됨에 따라 저장탄성률이 증가하는 것으로부터 마이크로캡슐 코어의 경화가 진행됨을 알 수 있다. 또한, 경화가 진행됨에 따라 응집유도발광 물질에 의한 형광이 점차 푸른색으로 변화됨으로부터 본원 발명의 목적 중 하나인 응집유도발광 물질을 이용하여 경화가 진행되고 있음을 실시간으로 확인이 가능함을 알 수 있다. 경화 전 초기에 보이는 붉은색은 노광장치에서 나오는 빛의 색이며 경화 전의 치유물질은 무색 무형광의 투명한 용액이다.

[0121]

도 5는 본원 발명의 일 구현 예에 따른 응집유도발광 물질을 포함하는 자기치유 마이크로캡슐 코어의 경화 전후의 형광 측정 결과이다. 경화를 위한 UV의 조사 전에는 전술한 바와 같이 용액 상태처럼 분자의 회전 운동이

자유로운 조건에 해당하므로 형광이 발생하지 않지만 경화가 진행됨에 따라 분자끼리 응집되어 형광이 나타나게 됨을 확인할 수 있다. 형광 측정은 365 nm의 둘째 파장을 조사하였을 때, 472 nm에서 최고 세기를 갖는 형광이 발생하였다.

[0123] 제조예 5: 마이크로캡슐의 제조

[0124] 제조예 1에 따라 제조된 응집유도발광이 가능한 화합물을 포함하는 마이크로캡슐을 하기의 방법에 따라 제조하였다.

[0125] 100mL 비이커에, 2.5중량% 에틸렌-무수말레인산 공중합체 수용액 5mL와 중류수 20mL를 투입하여 25°C에서 혼합하였다. 이후, 상기 비이커를 중탕장치 위에 올려놓고 디지털 믹서를 사용하여 1000 rpm으로 교반하면서 하기 공정을 수행하였다. 상기 비이커에 우레아 0.50g, 암모늄클로라이드 0.050g 및 레조르시놀(resorcinol) 0.050g을 첨가하여 용해시켰다. 이어서, NaOH 수용액과 HCl 수용액을 상기 비이커에 첨가하여 비이커 내용물의 pH를 3.5로 조절하였다. 상기 비이커 내용물에서 거품이 생길 때마다 이를 제거하기 위하여 소포제로서 1-옥타놀(1-octanol)을 1~2방울 첨가하여 거품을 제거하였다. 코어의 출발물질로서 MAT-PDMS(methacryloxypropyl terminated polydimethylsiloxane) 88.8중량%, 스티렌 10중량%, 광개시제 1중량% 및 응집유도발광이 가능한 화합물 0.2중량%의 혼합물을 상기 비이커에 천천히 첨가하고 교반하여 에멀전을 형성하였다. 이후, 상기 에멀전의 안정화를 위하여 상기 비이커 내용물을 약 10분간 방치하였다. 이어서, 상기 비이커에 37중량% 포름알데하이드 수용액 1.456 g을 넣어 우레아:포름알데하이드의 몰비가 1:2.1이 되도록 하였다.

[0126] 이어서, 상기 비이커의 내용물의 온도를 약 40분에 걸쳐서 60°C로 천천히 올린 후 상기 온도에서 교반하였으며, 승온 시작 시점부터 총 5시간 동안 캡슐막 형성 반응을 진행하였다. 이후, 상기 비이커 내용물을 25°C로 냉각한 후 여과하고 물과 아세톤으로 세척하여 캡슐을 얻었다. 이어서, 상기 캡슐을 12시간 이상 자연 건조하여, 마이크로캡슐을 얻었다. 상기 마이크로캡슐은 MAT-PDMS, 스티렌, 광개시제 및 AIE 물질을 포함하는 코어 및 코어의 표면에 상기 코어를 감싸도록 형성된 우레아-포름알데하이드 수지를 포함하는 쉘인 캡슐막을 포함한다.

[0127] 도 6은 본원 발명의 일 구현 예에 따른 마이크로캡슐의 주사전사현미경 사진(a)과 마이크로캡슐의 입자 크기 분석 결과(b)를 나타낸 것으로, 상기 캡슐막의 두께는 140nm이었으며, 상기 마이크로캡슐의 평균입경은 150 μ m이었다.

[0129] 제조예 6: 자기치유 코팅 조성물 및 코팅재의 제조

[0130] 에폭시수지와 경화제를 1:1 중량비로 혼합하여 매트릭스 물질을 제조한 후 상기 매트릭스 물질과 마이크로캡슐을 10:1의 중량비로 혼합하여 자기치유 코팅 조성물을 제조하였다. 제조된 자기치유 코팅 조성물을 기판에 코팅한 후 60°C에서 2시간 동안 경화반응을 진행하고, 경화된 자기치유 조성물이 코팅된 기판에 탑코팅을 한 후 상온에서 하루 동안 건조하여 자기치유 코팅재를 제조하였다.

[0132] 시험예 1: self healing 과정

[0133] 상기 제조예 6에 따라 제조된 자기치유 코팅재의 표면에 스크래치를 발생시켰고, 스크래치가 발생된 자리의 캡슐이 깨져, 코어가 흘러나와 스크래치 틈을 채워주는 것을 확인하였다. 이후 스크래치가 발생된 표면에 광조사(자외선 및 가시광선)하여 흘러나온 코어가 경화되어 스크래치의 치유 및 경화된 치유물질의 형광발생을 확인하였다.

[0135] 도 7은 본원 발명의 일 구현 예에 따른 마이크로캡슐을 포함하지 않는 코팅재와 마이크로캡슐을 포함하는 코팅재의 균열 발생 후 자기치유 결과에 따른 주사현미경 사진과 형광 발생 결과를 나타낸 것이다.

[0136] 본원 발명에 따른 자기치유 코팅재는 기판위에 300 μ m의 두께를 갖는 마이크로캡슐이 포함된 에폭시 코팅과 100 μ m의 두께를 갖는 자외선 및 가시광선 보호 및 마이크로캡슐이 포함된 코팅의 보호를 위한 탑코팅으로 이루어져 있다. 에폭시 코팅내에 마이크로캡슐이 포함되지 않는 경우, 스크래치 발생시 광조사 후에도 치유반응이 이루어지지 않았다. 반면, 마이크로캡슐이 포함되어 있는 코팅은 스크래치를 발생시켰을 때, 치유물질이 흘러나오며,

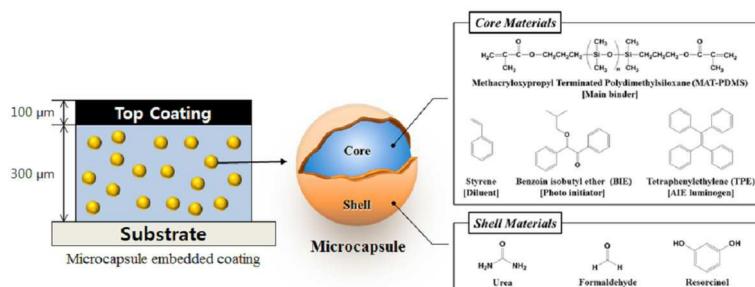
이 표면을 광조사하였을 때, 치유반응이 이루어진 것이 확인되었다. 또한, 스크래치가 발생되기 전 코팅표면을 1~3일 동안 자외선에 노출시켰다. 이 코팅표면에 스크래치를 발생하고 광조사 하였을 때, 형광이 발생하였고, 자기치유가 진행된 것을 광학현미경과 SEM을 이용하여 확인하였다. 스크래치 발생 전 코팅을 자외선에 노출시킨 이유는 코팅 내 마이크로캡슐의 코어가 빛에 의해 경화가 진행될 수 있으므로 마이크로캡슐이 함유된 코팅의 안정성에 대해 확인이 필요하였다. 본 결과로, 가장 외부에 있는 탑코팅이 빛을 차단하므로 본 시스템은 빛에 안정한 것을 확인할 수 있었다.

[0138]

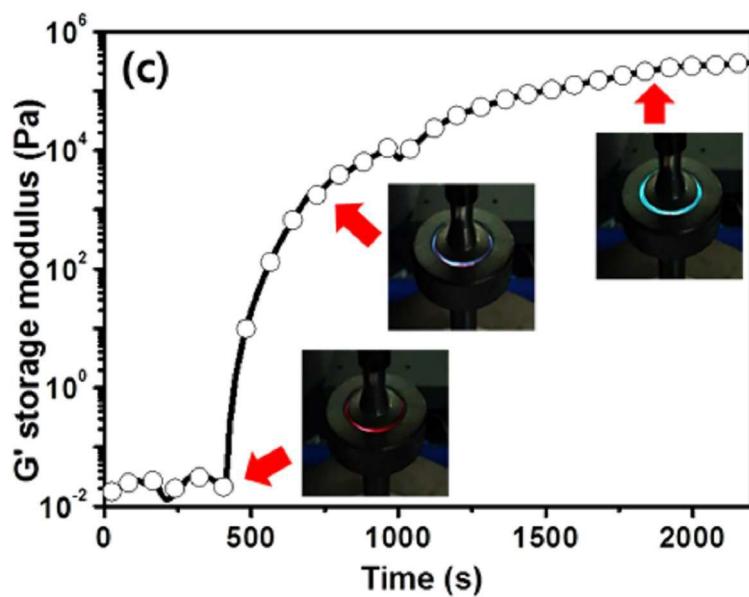
이상의 결과로 부터 본원 발명에 따른 응집유도발광 물질을 포함하는 자기 치유 코팅 시스템은 코팅 표면에 상처를 입었을 때 자기 치유가 일어나는 과정을 확인하거나 경화가 완료된 상태를 육안으로 쉽게 확인할 수 있고, 균열 또는 손상이 발생했을 때 나타나는 형광과 자기 치유가 완료되었을 때 발생하는 형광의 차이를 이용하여 균열의 감지와 자기치유를 각각 독립적으로 확인 할 수 있었다.

도면

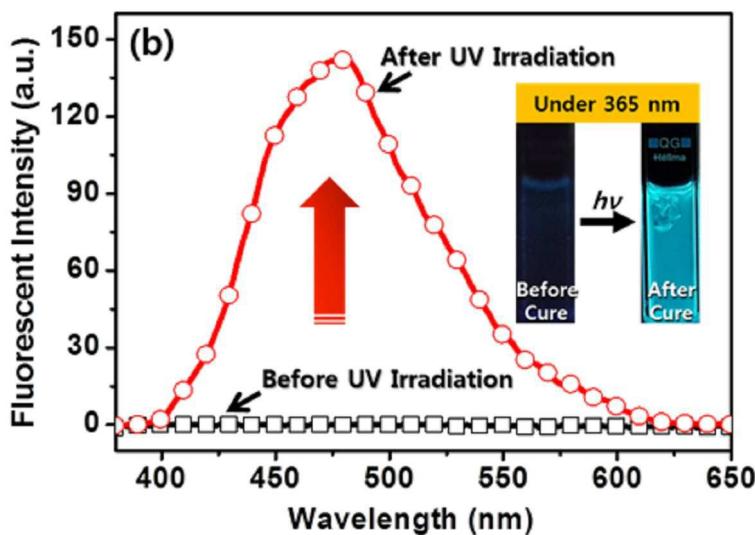
도면1



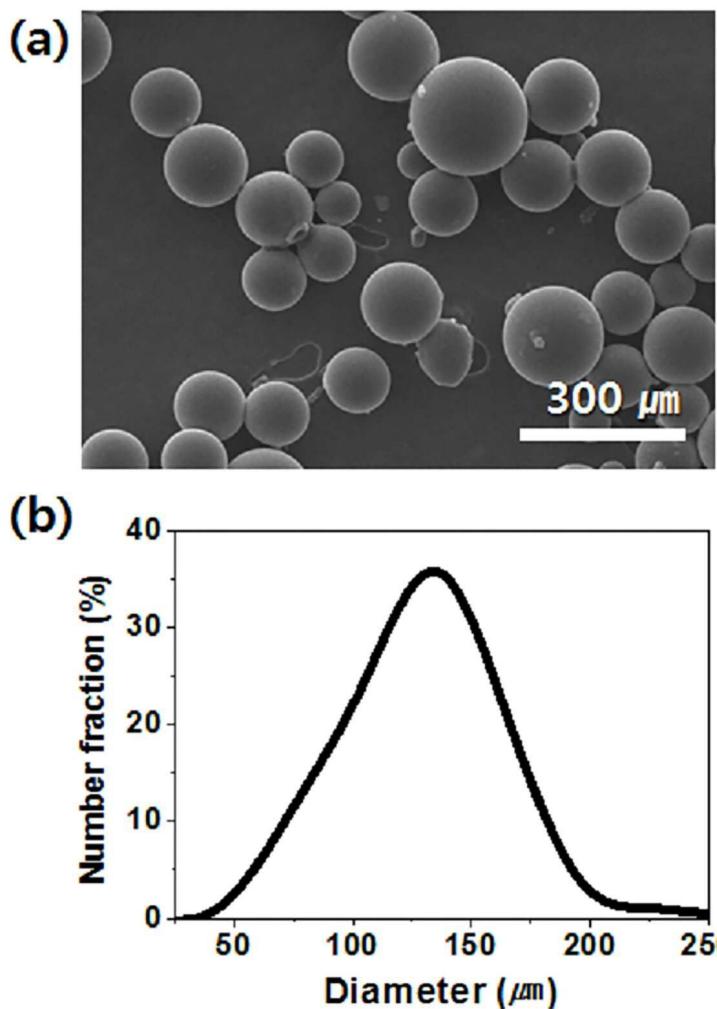
도면4



도면5



도면6



도면7

	(a) UV irradiation time [1 day]	(b) UV irradiation time [1 day]	(c) UV irradiation time [2 days]	(d) UV irradiation time [3 days]
UV stability test process				
SEM images				
Fluorescence microscopy images				
	Unhealed No Fluorescence	Healed Fluorescence	Healed Fluorescence	Healed Fluorescence
	<ul style="list-style-type: none"> █ Top coating █ Epoxy coating █ Substrate ○ Microcapsule ▽ Unhealed region ▽ Healed region 			

专利名称(译)	具有自修复功能的微胶囊能够通过使用聚集诱导的发射材料和使用其的涂层组合物确认实时硬化和恢复		
公开(公告)号	KR1020180102443A	公开(公告)日	2018-09-17
申请号	KR1020170029090	申请日	2017-03-07
[标]申请(专利权)人(译)	韩国化学研究所		
申请(专利权)人(译)	韩国化工研究院技术		
[标]发明人	PARK YOUNG IL 박영일 NOH SEUNG MAN 노승만 KIM JIN CHUL 김진철 SONG YOUNG KYU 송영규 KIM BEOM JIN 김범진		
发明人	박영일 노승만 김진철 송영규 김범진		
IPC分类号	C09K11/02 B01J13/02 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/06 B01J13/02		
其他公开文献	KR101957475B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型自愈合微胶囊，其使用具有聚集诱导发射功能的特定荧光物质，用于实时确认自愈过程或损伤的恢复。微胶囊)和使用其的涂料组合物。包含根据本发明的絮凝诱导的电致发光材料的自修复涂层系统可以在涂层表面受伤时确认自修复的过程或者可以在视觉上确认固化状态，预期通过使用在发生裂缝或损伤时完成荧光和自我修复时产生的荧光的差异，可以独立地确认荧光和自我修复的改善。

